

Requested Patent:

JP2209934A

Title:

PRODUCTION OF MOLDED ARTICLE OF FLAME-RETARDANT CROSSLINKED  
POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE RESIN ;

Abstracted Patent: JP2209934 ;

Publication Date: 1990-08-21 ;

Inventor(s): URABE HIROSHI; others: 02 ;

Applicant(s): MITSUBISHI KASEI CORP; others: 01 ;

Application Number: JP19890030872 19890209 ;

Priority Number(s): ;

IPC Classification: C08J7/00; C08F2/46; C08J7/00 ;

Equivalents: JP2018959C, JP7057822B ;

ABSTRACT:

**PURPOSE:** To obtain the subject molded article having excellent flame-retardancy by molding a polybutylene terephthalate resin compounded with a flame-retardant, a filler and a specific crosslinking agent and crosslinking the molded article with radiation.

**CONSTITUTION:** The objective molded article can be produced by compounding a polybutylene terephthalate resin with preferably 1-10wt.% of a flame-retardant (preferably antimony trioxide), preferably 10-40wt.% of a filler (preferably glass fiber) and diallyl cyanurate as a crosslinking agent, preferably further compounding with 2,6-di-t-4-methylphenol, etc., as a radical polymerization inhibitor, molding the obtained polybutylene terephthalate resin and crosslinking the molded article with radiation.

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-209934

⑤Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ④公開 平成2年(1990)8月21日  
 C 08 J 7/00 3 0 5 8720-4F  
 C 08 F 2/46 MDT 8215-4J  
 C 08 J 7/00 CFD 8720-4F  
 // C 08 K 5/29  
 C 08 L 67:02

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑥発明の名称 難燃性架橋ポリブチレンテレフタレート樹脂成形物の製造法

⑦特 願 平1-30872

⑧出 願 平1(1989)2月9日

⑨発 明 者 浦 部 宏 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社  
 総合研究所内  
 ⑨発 明 者 吉 島 哲 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社  
 総合研究所内  
 ⑨発 明 者 小 沢 修 一 福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本化成株式会社研  
 究所内  
 ⑩出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
 ⑩出 願 人 日本化成株式会社 福島県いわき市小名浜字高山34番地  
 ⑪代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

## 明 細 書

## 1 発明の名称

難燃性架橋ポリブチレンテレフタレート  
 樹脂成形物の製造法

## 2 特許請求の範囲

(1) 難燃剤、充填剤、及び架橋剤としてシア  
 リルイソシアヌレートを配合したポリブチレンテ  
 レフタレート樹脂を成形し、成形物を放射線照射  
 により架橋することを特徴とする難燃性架橋ポリ  
 ブチレンテレフタレート樹脂成形物の製造法。

## 3 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、難燃性が向上した難燃性架橋ポリブ  
 チレンテレフタレート樹脂成形物の製造法に関す  
 る。

## 〔従来技術〕

ポリブチレンテレフタレート樹脂(以下PBT  
 樹脂と略称する)は、結晶化速度が早いので成形  
 性が良好であり、さらにガラス繊維などで補強す  
 ることにより機械的性質を向上させることができ

るので、電気器具部品、自動車部品、家庭用品な  
 どに現在広く使用されている。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、PBT樹脂は可燃性であるため、  
 電気、電子機器部品などに使用される場合難燃化  
 が強く要望される。そこで難燃化PBT樹脂組成  
 物を得るために、一般的に有機系難燃剤や無機系  
 難燃剤を添加配合する方法が使用されており、例  
 えば、有機ハロゲン化合物、酸化アンチモン系化  
 合物及びそれらの併用が多く、その他有機リン化  
 合物、含窒素化合物なども使用されている。

ところが難燃性を高めるために有機系難燃剤を  
 多量に添加すると耐衝撃性、引張強度等の機械的  
 性質が低下し、また、有機系難燃剤はコスト面で  
 高価であるため多量に使用することが難しい。さ  
 らに、従来知られている無機系難燃剤として三酸  
 化アンチモンを用いた難燃性PBT樹脂は、三酸  
 化アンチモンの配合量を増大させるほど機械的性  
 質は低下する。

## 〔発明の目的〕

本発明者等は、上記のような従来欠点に鑑み、鋭意検討した結果、難燃剤、ガラス繊維等の充填剤、及び特定の架橋剤を配合した難燃性PBT樹脂を放射線照射によって架橋することにより、従来に比べて少量の難燃剤の使用で著しい難燃効果を挙げ、上記の欠点を解消しうることを見だし、本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、難燃剤、充填剤、及び架橋剤としてジアリルイソシアヌレートを配合したPBT樹脂を成形し、成形物を放射線照射により架橋することを特徴とする難燃性PBT樹脂成形物の製造法を内容とするものである。

#### [発明の構成]

本発明におけるPBT樹脂とは、テレフタル酸またはテレフタル酸のジアルキルエステルと、1,4-ブタンジオールとを重縮合して得られるポリエステルであり、PBTを主体とする共重合あるいは混合物であってもよい。上記PBT樹脂を構成するテレフタル酸は、その一部をイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ジフェニルジカルボ

ンの配合量は、好ましくはPBT樹脂成形物全体に対し3〜40重量%、更に好ましくは5〜30重量%である。添加量が3重量%に満たないと十分な難燃効果が得られず、また40重量%を越えると機械的性質が低下する。

無機系難燃剤とは、酸化アンチモン系化合物、ほう酸塩または水酸化アルミニウム等が挙げられる。好ましくはアンチモン系化合物であり、具体的には、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、三塩化アンチモン、三硫化アンチモン、三臭化アンチモン等が挙げられる。特に、三酸化アンチモンが好ましい。無機系難燃剤の配合量はPBT樹脂成形物全体に対し好ましくは1〜15重量%であり、更に好ましくは1〜10重量%である。添加量が1重量%未満では有機系難燃剤との難燃化に及ばず相乗効果が小さく、また15重量%を越えると機械的性質の低下がみられるので好ましくない。

次に本発明の成形物には、充填剤としてガラス繊維、炭素繊維、シリコンカーバイト繊維、アス

ン酸、アジ酸、アゼライン酸のような二塩基酸またはトリノシン酸、トリノリット酸のような多塩基酸で置き換えてもよく、また、上記1,4-ブタンジオールは、その一部をエチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、ハロゲン含有ビスフェノールAのようなジオールまたはグリセリン、ペンタエリスリトールのような多価アルコールで置き換えてもよい。PBT樹脂の固有粘度はフェノールとテトラクロロエタンの50:50(重量比)混合物に溶解して得られる値が0.6〜2.0の範囲のものを使用するのがよい。

また、本発明で用いられる難燃剤は、有機系、無機系のものが挙げられる。これらは各々単独でも用いられるが、有機系と無機系を併用するのが好ましい。

有機系難燃剤としては、一般に用いられる有機ハロゲン化合物及びリン化合物が挙げられるが、特に有機ハロゲン化合物が好ましい。有機系難燃

剤として、ベスト、ウォラストナイト、雲母、板状ガラス等の強化充填剤等を1種または2種以上混合使用できる。特に好ましいのは、ガラス繊維である。充填剤の配合量がPBT樹脂全体に対し1〜60重量%、好ましくは10〜40重量%である。配合量が1重量%未満では耐衝撃性や剛性が不十分となり、また60重量%を越えるとPBT樹脂の比重が大きくなり、成形性が低下するので好ましくない。これらの充填剤は、機械的性質の強化、導電性の付与、変形防止、摩擦特性の改良、難燃性の向上等の種々の目的に応じて用いられる。

また、本発明で用いられる架橋剤は、ジアリルイソシアヌレートである。なお、本架橋剤には、予めラジカル重合禁止剤を加えておくことが好ましい。

ラジカル重合禁止剤としては、ハイドロキノン、メチルエーテル、2-ヒープチルハイドロキノン、P-ベンゾキノン、2,6-ジ-tert-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-4-ブチル-4-n-ブチルフェノール、2,2-メチレンビス(4-メチ

ル-6-ヒープチルフェノール)、2,2-ノチレンビス(4-エチル-6-ヒープチルフェノール)、N,N-ジフェニル-P-フェニレンジアミン等が挙げられる。これらのうち、特に2,6-ジヒープチルフェノール(以下BHTと略称する)が好ましい。その使用量は、ジアリルイソシアヌレートに対し50~100ppmが適当である。

ジアリルイソシアヌレートの配合量はPBT樹脂に対して好ましくは0.5~10重量%であり、更に好ましくは0.5~7重量%である。配合量が0.5重量%未満では、放射線の照射による効果は余り期待できない。また、10重量%以上ではPBT樹脂の機械的性質の低下がみられる。

本発明のPBT樹脂成形物は、上記難燃剤、充填剤、及びジアリルイソシアヌレートを配合することにより得られる。

尚、本発明の成形物は更に、可塑剤、離型剤、滑剤、耐熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、発泡剤が添加されても差し支えない。

配合の方法としては、特に制限はなく、例えば

で照射しても、それ以上の効果は期待できず、逆にPBT樹脂成形物の機械的性質の低下がみられる。

#### [実施例]

以下、本発明を実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。  
実施例1~3

PBT樹脂(三菱化成(株)製、商品名:ノバドール5008)、ガラス繊維、三酸化アンチモン及びジアリルイソシアヌレート(日本化成(株)製)を、第1表に示したような配合割合で混合し、二軸押出機を用いて温度250℃で混練してペレット化した。得られたペレットを乾燥後、温度250℃でプレス成形して0.2mm厚の試験片(幅12.5mm×長さ12.5mm)を作成した。その後、これら成形物を2MeVの電子線加速機を用いて電子線を17Mrad照射した。

得られた試験片の難燃性はUL94規格垂直燃焼試験、引張強度はASTMD638、曲げ強度はASTMD790、アイゾット衝撃値はAST

全成分を予備混練しておき、得られた予備混合物を混練する方法、PBT樹脂と難燃剤及び架橋剤とを予備混合または混練後、最後に充填剤を混練する方法等が挙げられる。前記混合は例えば二軸スクリー押出機、単軸スクリー押出機等により行うことができる。

このようにして得られるPBT樹脂は、射出成形、押出成形、ブロー成形等の各種の成形法により種々の成形品に成形される。

尚、成形される成形物とは、コネクタ、プリント配線基盤等が挙げられる。

この発明に用いられる放射線とは、α線、β線、γ線、電子線などを挙げることができる。

照射は室温で行われ、照射雰囲気は空気中または不活性ガス(窒素やアルゴンガス)中で行われる。改質に必要な被照射体である成形物の大きさ、厚さ、形状などによって異なるが通常は5~30Mrad好ましくは10~20Mradが適当である。これが5Mrad未満では、線量が少なく所望の架橋効果が期待できない。また、30Mradをこえ

MD256に準拠してそれぞれ測定した。

燃焼試験の結果、1回目と2回目の燃焼時間はそれぞれ平均で1秒、1秒、灼熱時間2.3秒かつ炎粒子の落下がなかった。また、機械的性質の結果は、第1表に示した通りである。

#### 比較例1~4

第1表に示したように配合割合をかえた以外は実施例1~3と同様に行ない、成形物を成形した。この成形物を第1表に示す照射条件で電子線照射した。次いでこの成形物を実施例1~3と同様にして燃焼性、引張強度、曲げ強度、アイゾット衝撃値を測定した。その結果を第1表に示したが燃焼試験で、比較例1~3では炎粒子が試験片の下方においた綿(未処理の外科用綿)に滴下し、綿が発火した。また、比較例4では綿が発火しなかったが、機械的性質が低下した。



	樹脂組成（重量％）					電子線 照射 の有無	燃焼性	機 械 的 性 質					
	P B T 樹脂	難燃剤		ガラス 繊維	架橋剤			降伏 強度 kg/cm <sup>2</sup>	破断 伸び ％	曲げ 強度 kg/cm <sup>2</sup>	弾性率 kg/cm <sup>2</sup>	アイゾット衝撃値 kgcm/cmノッチ付	
		有機系	無機系									1/2"	1/8"
実施例 1	69.5	9	3.5	15	3.0	有	V-0	720	4.8	1240	44000	3.8	5.7
実施例 2	70.5	10	4.0	15	0.5	有	V-0	710	5.0	1240	48000	3.8	5.5
実施例 3	69	10	4.0	15	2.0	有	V-0	730	4.9	1250	49000	3.7	5.5
比較例 1	69	10	4.0	15	2.0	無	V-2	740	5.3	1250	45000	3.8	5.7
比較例 2	71	10	4.0	15	—	有	V-2	710	5.2	1240	49000	3.1	5.1
比較例 3	71	10	4.0	15	—	無	V-2	700	5.2	1230	51000	3.6	4.8
比較例 4	68	12	5.0	15	—	無	V-0	650	3.7	1150	42000	1.7	2.5

## 〔発明の効果〕

本発明の架橋PBT樹脂成形物は難燃性に優れた効果を示すものである。

出願人 三菱化成株式会社

(ほか1名)

代理人 弁理士 長谷川 一

(ほか1名)